

Rec'd PCT/PTO 15 FEB 2005 #2

PCT/JP03/10473

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

16.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月20日

出願番号
Application Number: 特願2002-239941

[ST. 10/C]: [JP2002-239941]

出願人
Applicant(s):

黒崎播磨株式会社
エル ダブリュ ビー リフラクトリーズ カンパニー

REC'D 30 OCT 2003

WIPO PCT

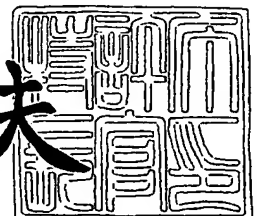
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0210462KH0

【提出日】 平成14年 8月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B22D 11/10
B22D 41/32
C04B 35/03
C04B 35/52
C04B 35/106

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎播磨株式会社 技術研究所内

【氏名】 緒方 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 17403、ヨーク、ヒルロツク・レーン 1710

【氏名】 フーバー ドナルド ブルース

【特許出願人】

【識別番号】 000170716

【氏名又は名称】 黒崎播磨株式会社

【特許出願人】

【住所又は居所】 アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 17405-1189、ヨーク、ピー・オーボックス 1189、イースト・マーケット・ストリート 232

【氏名又は名称】 エル ダブリュ ビー リフラクトリーズ カンパニー

【代理人】

【識別番号】 100082164

【弁理士】

【氏名又は名称】 小堀 益

【電話番号】 092-451-8781

【選任した代理人】

【識別番号】 100105577

【弁理士】

【氏名又は名称】 堤 隆人

【電話番号】 092-451-8781

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007087

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704096

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難アルミナ付着連続铸造用浸漬ノズルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 パウダーライン部にジルコニア・黒鉛質耐火物を施した連続铸造用浸漬ノズルの製造方法であって、

少なくとも内孔体部分を、鉾物相としてのCaOを含む粒子表面に水和防止処理を施したクリンカーを10質量%以上含有する配合物を一体成形する難アルミナ付着連続铸造用浸漬ノズルの製造方法。

【請求項2】 水和防止処理が、CaOを含むクリンカーの表面に露出しているCaOをCaCO₃とする処理法である請求項1に記載の難アルミナ付着連続铸造用浸漬ノズルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難アルミナ付着連続铸造用浸漬ノズル、すなわち、溶鋼流の通路である内孔の壁面にCaOを含有する材料を用いてアルミナが付着し難いようにした連続铸造用浸漬ノズルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、長時間の鋼の連続铸造において、鋼材品質の厳格化に伴い、浸漬ノズルの内孔壁面へのアルミナ等の非金属介在物の付着は、生産に支障をきたす。そのため、連続铸造用浸漬ノズル（以下浸漬ノズルあるいはノズルとも言う）の内孔壁面へのアルミナ等の非金属介在物の付着を減少させることに多くの努力が払われている。

【0003】

このアルミナ付着の防止手段の一つとして、ノズルの内面からアルゴンガスを溶鋼中に吹き込んで物理的にアルミナの付着を防止する手法が知られている。しかし、この手法においては、アルゴンガスの吹き込み量が多すぎると気泡が鋳片内に取り込まれてピンホールとなるため、ガスの吹き込み量には制約があり、必

ずしも十分な対策とはなり得ない。

【0004】

また、れんが自身にアルミナ付着防止機能を持たせる手法もあり、例えば、特開昭57-71860号公報には、黒鉛と焼結カルシア、電融カルシア、またはCaO成分を含む他の窯業用原料を組み合わせた耐火物を使用した鑄造用ノズルが開示されている。これは、ノズル内孔壁面に付着したアルミナとれんが中のCaOを反応させて低融物を生成させてアルミナの堆積を防止するものである。

【0005】

このようなCaO含有耐火物はアルミナ付着防止に或る程度の効果を示し、その中でも、とくに、カルシアクリンカー、ドロマイトクリンカーを含めたカルシア・マグネシアクリンカーなど鉱物相としてのCaOを含有するクリンカーを使用した耐火物の効果は優れたものである。

【0006】

このことから浸漬ノズルを内孔部分あるいは本体部を含めて、鉱物相としてのCaOを含有するクリンカーを使用した配合物を配置し、パウダーライン部にはジルコニア・黒鉛質の配合物を配置して一体成形し、この成形体を還元雰囲気中で焼成して製造されるようになった。

【0007】

ところが、この製造過程において焼成中に材質境界に亀裂が発生するという問題がある。その原因は、バインダーとして、また、れんがのカーボン結合のために数%から10数%程度添加したフェノールレジンが昇温中に分解して水分を放出し、この水分がクリンカー中に鉱物相として含まれるCaOと消化反応を起こして体積膨張を生じ、この昇温中の膨張挙動が不一致のためであると考えられている。

【0008】

この対策として、特表2000-514394号公報には、パウダーライン部におけるジルコニア・黒鉛質の配合物にCaO含有粉末を添加することで、各部位における膨張挙動を同じにして亀裂の発生を解消しようとする提案が開示されている。しかしながら、ジルコニア・黒鉛質の配合にCaO含有粉末を添加する

と耐食性が低下し、適用部位であるパウダーライン部の耐用性が低下するという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、パウダーライン部にジルコニア・黒鉛質配合物を配置するとともに、アルミナの付着防止のために、少なくとも内孔体部分に鉍物相としてのCaOを含有するクリンカーを使用した配合物を配置して一体成形し、その成形体を還元雰囲気中で焼成する浸漬ノズルの製造法において、その焼成中に発生する亀裂を防止することをその解決課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前述の製造過程における亀裂発生の要因の一つである焼成時の体積膨張は、鉍物相としてのCaOを含むクリンカーに水和防止処理を施すことによって、レジンから放出される水分とCaOと消化反応を抑制することによって焼成亀裂の発生を防止できるという知見に基づいて完成した。

【0011】

すなわち、本発明は、パウダーライン部にジルコニア・黒鉛質耐火物を適用した連続製造用の浸漬ノズルにおいて、少なくとも内孔体部分に鉍物相としてのCaOを含む粒子表面に水和防止処理を施したクリンカーを10質量%以上含有する配合物と本体を一体成形することを特徴とする。

【0012】

鉍物相としてのCaOを含むクリンカーの水和防止処理の具体的な方法としては、クリンカーの表面に露出しているCaOを水と反応しない安定した化合物とする方法とクリンカー全体を水分が透過しにくい被膜でコーティングする方法がある。

【0013】

前者の方法としては、例えば、CaOをCaCO₃、CaCO₄、Ca₃(PO₄)₂などの安定な化合物にする手法がある。たとえば、CaOをCaCO

3とするには、未処理のクリンカーを CO_2 雰囲気中で $300\sim 850^\circ\text{C}$ 程度で熱処理する方法がある。

【0014】

また、後者のクリンカー全体を被膜でコーティングする方法としては、例えば、シリコーン樹脂などの耐熱樹脂、ピッチ、硫酸マグネシウムなどの水分が透過しにくい被膜によるコーティングがある。

【0015】

これらの水和防止処理の中で、クリンカーの表面に露出している CaO を CaCO_3 とした処理が、処理コスト、水和防止能力、焼成後の耐火物の品質への影響から優れており好適である。

【0016】

この水和防止処理は、耐火物の配合物に含まれるクリンカーの全てに施すのが好ましいが、一部においてでも、その処理の程度に応じて効果は発揮される。

【0017】

本発明に適用される鉱物相としての CaO を含むカルシアクリンカー、ドロマイトクリンカーを含めたカルシア・マグネシアクリンカーを含有する耐火物の配合物としては、クリンカーにバインダーのみを配合したものでも良い。他の骨材としては、 CaO で鉱物相としての CaO が存在しない CaZrO_3 クリンカーや、 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ クリンカーおよびその他 CaO 系化合物が主体の材料や、酸化物、炭化物、炭素等を任意に加えたものでも良い。

【0018】

また、アルミナ付着防止の観点から言えば、全配合物中の鉱物相としての CaO を含むクリンカーの量は、10質量%以上、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上が好適である。さらに、本体部分は、一般に使用される材質を用いることで対応できる。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を実施例によって説明する。

【0020】

パウダーライン部にジルコニア・黒鉛材質を、それ以外の部分に鉍物相としての CaO を含むクリンカーを含有する配合物を配置し、成形圧 1000 Kg/cm^2 の下で CIP 成形し、焼成温度 1000°C で還元焼成を行い、焼成後の亀裂の発生状況を観察した。

【0021】

表1は、鉍物相としての CaO を含むクリンカーを含有する配合物の組成と、クリンカーの表面に露出している CaO を CaCO_3 とするための CO_2 雰囲気中での熱処理の有無と、焼成後の亀裂の有無を調べた結果を示す。

【0022】

【表 1】

	比 較 例			本 発 明			比 較 例			本 発 明		
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	4	5	6
黒鉛 (0.5mm \geq)	25	35	35	25	35	35	10	-	-	10	-	-
ドロマイトクリンカ- (1mm \geq)	20	15	15	20	15	15	-	-	-	-	-	-
ドロマイトクリンカ- (0.2mm \geq)	35	30	30	35	30	30	35	40	40	35	40	40
ドロマイトクリンカ- (0.074mm \geq)	20	20	-	20	20	-	35	35	-	35	35	-
マグネシアクリンカ- (0.074mm \geq)	-	-	20	-	-	20	-	-	35	-	-	35
カルシアクリンカ- (1mm \geq)	-	-	-	-	-	-	20	25	25	20	25	25
クリンカ-へのCO ₂ 処理有無 * 1	なし	なし	なし	あり	あり	あり	なし	なし	なし	あり	あり	あり
焼成後の亀裂の有無	あり	あり	あり	なし	なし	なし	あり	あり	あり	なし	なし	なし

* 1 比較例及び本発明の各 1～3 はドロマイトクリンカーへのCO₂処理の有無、
比較例及び本発明各 4～6 はカルシアクリンカー; ドロマイトクリンカーへのCO₂処理の有無。

本発明 1～3 として示す実施例のドロマイトクリンカーは全てCO₂雰囲気中

で熱処理を行い水和防止処理を施したクリンカーである。比較例 1～3 に示すドロマイトクリンカーは、表面の水和防止処理を施していない一般的なクリンカーである。材質としては、パウダーライン部以外の箇所を表に示す原料に適量のフェノールレジンを追加して均一に混練した配合物からなるものである。なお、ジルコニア・黒鉛材質は、ジルコニアを 90 質量%、黒鉛を 10 質量%に適量のフェノールレジンを追加して均一に混練した配合物からなり、全てのノズルに共通である。

【0023】

図 1 は、表 1 に示す本発明に示す水和防止処理を施したドロマイトクリンカーの断面を模式的に示す図であり、 CaO を含むクリンカーの表面に露出している CaO を CaCO_3 とする処理方法によって被覆された状態を示す。

【0024】

表 1 の本発明 1～3 の例は、水和防止処理を施したクリンカーを使用することによって焼成時の亀裂を防止することができたのに対し、比較例 1～3 は、全て、ジルコニア・黒鉛材質との境界で横亀裂が発生した。

【0025】

同じく表 1 の本発明 4～6 に、カルシアクリンカーおよびドロマイトクリンカーは全て CO_2 雰囲気中で熱処理を行い水和防止処理を施したクリンカーとした例を示す。比較例 4～6 に示すカルシアクリンカーおよびドロマイトクリンカーは表面の水和防止処理を施していない一般的なクリンカーの例である。この本発明 4～6 と比較例 4～6 の例は、本体部はマグネシア 70%、黒鉛 30%に適量のフェノールレジンを追加して均一に混練したマグネシア・黒鉛材質の配合物を用い、内孔部のみに鉍物相として CaO を含むクリンカーを含有する配合を配置したものである。

【0026】

表 1 に示す本発明 4～6 と比較例 4～6 の結果を比較して明らかとなおり、本発明のように水和防止処理を施したクリンカーを使用することによって焼成時の亀裂を防止することができた。比較例は全てジルコニア・黒鉛材質とマグネシア・カーボン材質の境界の延長線上に横亀裂が発生し、一部は外周まで到達する

亀裂が発生した。

【0027】

【発明の効果】

本発明によって、優れたアルミナ付着防止機能を有する連続铸造用浸漬ノズルの焼成時における亀裂の発生を防止することができ、製造歩留まりを向上できるとともに、得られた浸漬ノズルは連続铸造の操業能率向上、鋼の品質向上に寄与する。

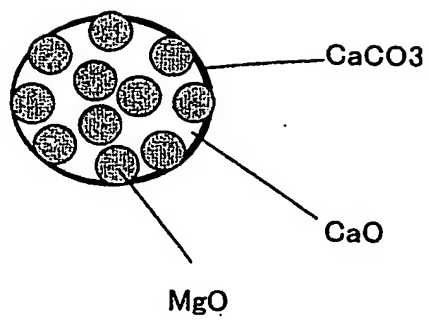
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に適用する水和防止処理を施したドロマイトクリンカーの断面を模式的に示した図である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルミナ付着防止を目的とする連続鑄造用の浸漬ノズルで、パウダーライン部のジルコニア・黒鉛材質と、その他の部分の鉍物相としてのCaOを含有するクリンカーを含む材質を一体成形して焼成した際に発生する亀裂を防止すること。

【解決手段】 浸漬ノズルで、パウダーライン部のジルコニア・黒鉛質配合物と、少なくとも内孔体部分を鉍物相としてのCaOを含む粒子表面にCO₂雰囲気中の加熱処理によるCaCO₃等の水和防止処理を施したクリンカーを10質量%以上含有する配合物を一体成形する。これによって、バインダーとして添加するレジンから放出される水分との反応を抑制して体積膨張を抑制することで、成形体の焼成亀裂の発生を防止する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2002-239941
受付番号 50201231469
書類名 特許願
担当官 第五担当上席 0094
作成日 平成14年 8月26日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000170716
【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
【氏名又は名称】 黒崎播磨株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 502302536
【住所又は居所】 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 17405
-1189、ヨーク、ピー・オーボックス 11
89、イースト・マーケット・ストリート 23
ア
【氏名又は名称】 エル ダブリュ ビー リフラクトリーズ カン
パニー

【代理人】

申請人
【識別番号】 100082164
【住所又は居所】 福岡県福岡市博多区博多駅前1丁目1-1 博多
新三井ビル 英和特許事務所
【氏名又は名称】 小堀 益

【選任した代理人】

【識別番号】 100105577
【住所又は居所】 福岡県福岡市博多区博多駅前1丁目1-1 博多
新三井ビル 英和特許事務所
【氏名又は名称】 堤 隆人

次頁無

特願2002-239941

出願人履歴情報

識別番号 [000170716]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
氏 名 黒崎窯業株式会社
2. 変更年月日 2000年 4月 7日
[変更理由] 名称変更
住 所 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
氏 名 黒崎播磨株式会社

特願 2002-239941

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [502302547]

1. 変更年月日 2002年 8月22日
[変更理由] 識別番号の二重登録による抹消
[統合先識別番号] 502302536
住 所 アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 17405-1189、
ヨーク、ピー・オーボックス 1189、イースト・マーケッ
ト・ストリート 232
氏 名 エル ダブリュ ビー リフラクトリーズ カンパニー

特願 2002-239941

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [502302536]

1. 変更年月日 2002年 8月22日
[変更理由] 識別番号の二重登録による統合
[統合元識別番号] 502302547
住 所 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 17405-1189、
ヨーク、ピー・オーボックス 1189、イースト・マーケッ
ト・ストリート 232
氏 名 エル ダブリュ ビー リフラクトリーズ カンパニー

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.